



Generate Collection

Print

L4: Entry 1 of 2

File: JPAB

Oct 29, 1996

PUB-NO: JP408283038A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08283038 A

TITLE: ULTRAVIOLET-RAY TRANSMITTING BLACK GLASS

PUBN-DATE: October 29, 1996

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YOSHIKAWA, KOICHIRO

INT-CL (IPC): C03 C 4/08; C03 C 3/085; H01 J 61/30

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain UV transmitting black glass excellent in thermal shock resistance and chemical durability and not causing cracking or reducing its UV transmissivity, e.g. when the bulb jacket of a mercury lamp for a black light is produced from the glass and is exposed to rain.

CONSTITUTION: This UV transmitting black glass has an oxide compsn. consisting of, by weight, 55-75% SiO<sub>2</sub>, 0.1-10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9-25% BaO, 0-5% CaO+ MgO+SrO+ZnO, 0-15% PbO, 1.5-10% Na<sub>2</sub>O, 0-5% K<sub>2</sub>O, 4.5-9% in total of 0.5-9% NiO and 0.3-8% CoO 0-1% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-1% Cl<sub>2</sub> and 0-1% F<sub>2</sub> and has such optical characteristics that it transmits  $\geq$ 50% UV at 365nm wavelength and absorbs visible radiation.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## End of Result Set



Generate Collection

Print

L4: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 29, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1997-017194

DERWENT-WEEK: 199702

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: UV transmissive black colour glass for mercury@ lamp - contg. oxide(s) of silicon, aluminium, barium, alkali metal and alkaline earth metal, chlorine@, fluorine@, etc.

PRIORITY-DATA: 1995JP-0107937 (April 7, 1995)

## PATENT-FAMILY:

| PUB-NO               | PUB-DATE         | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC   |
|----------------------|------------------|----------|-------|------------|
| <u>JP 08283038 A</u> | October 29, 1996 |          | 005   | C03C004/08 |

INT-CL (IPC): C03 C 3/085; C03 C 4/08; H01 J 61/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08283038A

## BASIC-ABSTRACT:

Ultraviolet ray transmissive black colour glass has a compsn. comprising (by wt.) 55-75% SiO<sub>2</sub>, 0.1-10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9-25% BaO, 0-5% CaO+MgO+SrO+ZnO, 0-15% PbO, 1.5-10% Na<sub>2</sub>O, 0-5% K<sub>2</sub>O, 0.5-9% NiO, 0.3-8% CoO, but 4.5-9% NiO+CoO, 0-1% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-1% Cl<sub>2</sub>, and 0-1% F<sub>2</sub>, and optical characteristics of transmitting at least 50% ultraviolet rays 365 nm wavelength, and absorbing visible ray.

USE - For mercury lamp enclosure bulb black light.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

x 1-7  
C x 5 5/6  
(11) 特許出願公開番号

特開平8-283038

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I     | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------|--------|
| C 0 3 C                   | 4/08  |        | C 0 3 C | 4/08   |
|                           | 3/085 |        |         | 3/085  |
| H 0 1 J                   | 61/30 |        | H 0 1 J | 61/30  |
|                           |       |        |         | C      |

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-107937  
(22) 出願日 平成7年(1995)4月7日

(71) 出願人 000232243  
日本電気硝子株式会社  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号  
(72) 発明者 吉川 行一郎  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 紫外線透過黒色ガラス

(57) 【要約】

【目的】 耐熱衝撃性と化学的耐久性に優れているため、例えばブラックライト用水銀灯バルブ外囲器を作製し、これに雨が降りかかっても割れたり、紫外線透過率が低下することのない紫外線透過黒色ガラスを提供することを目的とする。

【構成】 重量百分率で、SiO<sub>2</sub> 55~75%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1~10%、BaO 9~25%、CaO+MgO+SrO+ZnO 0~5%、PbO 0~15%、Na<sub>2</sub>O 1.5~10%、K<sub>2</sub>O 0~5%、NiO 0.5~9%、CoO 0.3~8%、NiO+CoO 4.5~9%、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~1%、Cl<sub>2</sub> 0~1%、F<sub>2</sub> 0~1%の酸化物組成を有し、波長365nmにおける紫外線を50%以上透過し、可視光線を吸収する光学的特性を有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  55～75%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.1～10%、 $\text{BaO}$  9～25%、 $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SrO}+\text{ZnO}$  0～5%、 $\text{PbO}$  0～15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1.5～10%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～5%、 $\text{NiO}$  0.5～9%、 $\text{CoO}$  0.3～8%、 $\text{NiO}+\text{CoO}$  4.5～9%、 $\text{As}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～1%、 $\text{Cl}_2$  0～1%、 $\text{F}_2$  0～1%の酸化物組成を有し、波長365nmにおける紫外線を50%以上透過し、可視光線を吸収する光学的特性を有することを特徴とする紫外線透過黒色ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、波長400～700nmの可視光線を完全に吸収し、波長365nm付近の紫外線の透過性に優れた紫外線透過黒色ガラスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 紫外線透過黒色ガラスは、主にブラックライト用水銀灯外囲器バルブに使用される。このガラスは、365nmの波長前後の紫外線をよく透過させて夜間あるいは暗室内に載置され、蛍光物質が塗布された物体や蛍光標識等を発光させることが可能であり、特殊な照明効果が得られるため、独自の雰囲気を出すのに有用である。またこのガラスの他の用途としては、秘密信号用フィルター、紫外線鑑別器があり、いずれも波長400～700nmの可視光線を完全に吸収するために光源が見えないという利点がある。

【0003】 紫外線透過黒色ガラスは、大量生産するほどの重要がないため、一般に粘土増場の熔融方式で手巻き吹き上げによって生産されている。またこの種のガラスの材質としては、ソーダライム系ガラスの基礎ガラスに、可視光線の吸収性能を付与する目的で着色剤を添加したガラスが主に使用されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらソーダライム系ガラスは、アルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物を多量に含有するため、熔融性に優れているが、30～380℃における熱膨張係数が $100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 程度と高くなるため、耐熱衝撃性が100℃程度と低い。

【0005】 そのため、このようなガラスからブラックライト用水銀灯バルブの外囲器を作製した場合、これを屋外で点灯し、その表面が200℃以上となった時に、雨が降りかかったり、水滴が付着するとガラスに熱衝撃が与えられ割れることがある。

【0006】 またソーダライム系ガラスは、化学的耐久性が悪いため、これからブラックライト用水銀灯バルブ外囲器を作製し、屋外で使用すると、バルブ外囲器表面が雨や結露により白濁して紫外線透過率が低下し、製品

の光学的性能を著しく劣化させてしまうという欠点もある。

【0007】 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、耐熱衝撃性と化学的耐久性に優れているため、例えばブラックライト用水銀灯バルブ外囲器を作製し、これに雨が降りかかっても割れたり、紫外線透過率が低下することのない紫外線透過黒色ガラスを提供することを目的とする。

## 【0008】

【問題を解決するための手段】 本発明者は種々の実験を行った結果、 $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{BaO}$  -  $\text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスに、着色剤として $\text{CoO}$ と $\text{NiO}$ を適量含有させることによって、波長365nm付近の紫外線透過率が50%以上、熱膨張係数が $60 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下、JIS R3502に基づくアルカリ溶出量が、0.1mg以下であり、しかも粘土増場による熔融が可能な紫外線透過黒色ガラスが得られることを見だし、本発明を提案するに至った。

【0009】 すなわち本発明の紫外線透過黒色ガラスは、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  55～75%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.1～10%、 $\text{BaO}$  9～25%、 $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SrO}+\text{ZnO}$  0～5%、 $\text{PbO}$  0～15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1.5～10%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～5%、 $\text{NiO}$  0.5～9%、 $\text{CoO}$  0.3～8%、 $\text{NiO}+\text{CoO}$  4.5～10%、 $\text{As}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～1%、 $\text{Cl}_2$  0～1%、 $\text{F}_2$  0～1%の酸化物組成を有し、波長365nmにおける紫外線を50%以上透過し、可視光線を吸収する光学的特性を有することを特徴とする。

## 【0010】

【作用】 以下、本発明の紫外線透過黒色ガラスを構成する各成分の作用と、それらの含有範囲の限定理由を示す。

【0011】  $\text{SiO}_2$  は、ガラスの骨格を形成する成分である。その含有量が55%より少ないと、ガラスの熱膨張係数が大きくなりすぎて、耐熱衝撃性が悪くなると共に化学的耐久性が低下する。一方、75%より多いと、ガラスの熔融が困難になる。

【0012】  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、ガラスの失透を抑制し、化学的耐久性を付与する成分である。その含有量が0.1%より少ないと、ガラスが失透し易くなり、一方、10%より多いと、ガラスの粘度が上昇して熔融が困難となる。

【0013】  $\text{BaO}$  は、熔融性を良くする融剤として作用すると共にガラスの熱膨張係数を小さくし、且つ、可視域短波長側の光を十分に吸収させるための成分である。その含有量が9%より少ないと、その効果に乏しくなり、一方、25%より多いと、ガラスが不安定となり、失透傾向が強くなる。

【0014】  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ および $\text{ZnO}$ の各

成分は、ガラスの溶融性を改善するためにBaOの一部と置換して用いることが可能であるが、含量で5%より多くなると、化学的耐久性が悪化すると共に失透傾向が強くなるため好ましくない。

【0015】PbOは、ガラスの溶融性を改善する成分であり、BaOの一部と置換して用いることが可能であるが、その含有量が15%より多いと、熱膨張係数が大きくなりすぎると共に化学的耐久性が悪くなる。

【0016】Na<sub>2</sub>Oは、ガラスの融剤として作用し、溶融性を大きく改善させるために用いられるが、その含有量が1.5%より少ないとその効果に乏しく、一方、10%より多いと、熱膨張係数が大きくなりすぎると共に化学的耐久性も悪化する。

【0017】K<sub>2</sub>Oは、ガラスの安定性を向上させる効果があり、Na<sub>2</sub>Oの一部と置換させて用いることが可能であるが、その含有量が5%より多いと、ガラスが固くなり溶融困難になると共に化学的耐久性が悪化する。

【0018】NiOは、ガラスの紫外域の透過率を高く維持させながら、可視域の光を吸収させるために重要な役割を果たす成分であるが、その含有量が0.5%より少ないとその効果に乏しく、一方、9%よりも多いと、365nm付近の透過率が著しく低下する。

【0019】CoOは、NiOと併用することにより可視域の光を吸収させることが出来る成分であるが、その含有量が0.3%よりも少ないと、その効果が充分に得られず、一方、8%よりも多いと、365nm付近の透過率が著しく低下すると共に溶融性が悪化する。

【0020】また本発明においては、上記した割合でN

iOとCoOの含有量を規制すると共に、さらにこれらの含量を4.5~9%に規制することが重要である。すなわちこれらの成分の含量が、4.5%より少ないと、可視域の光を十分に吸収することが困難となり、一方、9%より多いと、365nm付近の透過率が著しく低下すると共に溶融性が著しく悪化するためである。

【0021】As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、ガラスの泡切り剤として作用する成分であり、またSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>もガラスの泡切り剤として作用し、特に低温溶融の場合に効果がある成分であるが、これらの含量が1%より多いと、その効果が飽和する。

【0022】Cl<sub>2</sub>とF<sub>2</sub>も同様にガラスの泡切りを促進する効果があり、それぞれ1%まで用いることが出来るが、これより多い場合には粘土増場の侵食が激しくなって耐火物のスジやガラスと耐火物の反応物質がガラス製品中に流出し易くなるため好ましくない。

【0023】尚、本発明においてB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有させると、ガラスに分相現象が生じ、化学的耐久性が悪くなるため、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有させないことが望ましい。

【0024】

【実施例】以下、本発明の紫外線透過黒色ガラスを実施例に基づき詳細に説明する。

【0025】表1は本発明の実施例のガラス(試料No. 1~6)と比較例のガラス(試料No. 7~9)の組成と特性を示すものである。

【0026】

【表1】

| 試料No.<br>組成(重量%)               | 実 施 例 |      |      |      |      |      | 比 較 例 |      |      |
|--------------------------------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
|                                | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7     | 8    | 9    |
| SiO <sub>2</sub>               | 62.2  | 64.2 | 64.2 | 68.2 | 58.0 | 60.2 | 53.7  | 51.0 | 68.2 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.5   | 1.5  | 2.0  | 1.5  | 5.0  | 9.0  | 8.0   | 0.5  | 2.0  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 15.0  | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 14.0 | 18.0 | 18.5  | 3.0  | 5.0  |
| CaO                            | 0.5   | —    | 0.5  | —    | 0.5  | —    | —     | —    | —    |
| MgO                            | —     | 0.5  | —    | —    | 0.5  | —    | —     | —    | —    |
| SrO                            | —     | —    | 2.0  | 0.5  | 0.5  | —    | 0.5   | —    | —    |
| ZnO                            | —     | 4.0  | —    | —    | —    | —    | 1.5   | 1.5  | —    |
| PbO                            | 4.0   | —    | 4.0  | —    | 10.0 | 2.0  | —     | 18.0 | —    |
| Na <sub>2</sub> O              | 8.0   | 6.0  | 3.0  | 5.0  | 2.0  | 2.5  | 11.0  | 5.5  | 3.0  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.5   | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 1.0  | 0.5  | 1.0   | 1.5  | 0.5  |
| NiO                            | 7.0   | 7.0  | 6.5  | 7.0  | 6.0  | 5.0  | 4.5   | 0.5  | 4.5  |
| CoO                            | 0.8   | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 1.5  | 2.0  | 1.0   | 5.2  | 0.8  |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.5   | 0.5  | 0.5  | —    | —    | —    | —     | —    | 0.5  |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | —     | —    | —    | 0.5  | —    | 0.3  | —     | 0.3  | —    |
| Cl <sub>2</sub>                | —     | —    | —    | —    | 1.0  | —    | —     | —    | 0.5  |
| F <sub>2</sub>                 | —     | —    | —    | —    | —    | 0.5  | 0.3   | 0.5  | —    |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | —     | —    | —    | —    | —    | —    | —     | 12.5 | 15.0 |
| 紫外透過率 (%)                      | 70    | 85   | 62   | 65   | 80   | 68   | 75    | 55   | 50   |
| 可視光透過率 (%)                     | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0     | 20   | 15   |
| 平均熱膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /℃) | 62    | 54   | 52   | 51   | 50   | 55   | 85    | 85   | 38   |
| アルカリ溶出量 (mg)                   | 0.10  | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 0.06 | 0.04 | 0.75  | 0.70 | 0.55 |
| 10 <sup>-5</sup> ポイズの温度 (℃)    | 1380  | 1426 | 1440 | 1408 | 1447 | 1450 | 1400  | 1388 | 1620 |

【0027】表1のNo. 1～9の各試料は、次のようにして調製した。

【0028】まず表1に示す組成のガラスになるように調合したガラス原料を白金坩堝に入れ、電気炉中で1550℃、6時間の条件で熔融した後、この熔融ガラスを鉄板上に流し出し、次いで580℃に保持した徐冷炉に投入して除歪を施した。

【0029】このようにして作製した各試料を、10mm×10mm×1mmの寸法に切り出した後、分光光度計を使用して、波長365nmにおける紫外線透過率と、波長400～700nmにおける可視光線透過率を測定した。尚、各試料に対しては、酸化セリウムを用いて測定する両面の光学的研磨を施した。

【0030】また各試料について、石英管式膨張計を用いて30～380℃における平均熱膨張係数を測定し、JIS R3502法の規定に基づく粉末法アルカリ溶出試験を実施してアルカリ溶出量を原子吸光分析により測定し、さらに周知の白金球引き上げ方式により10<sup>-5</sup>ポイズ粘度における温度を測定し、これらの測定結果を表1に示した。

【0031】表1から明らかなように実施例であるNo. 1～6の各試料は、紫外線透過率が50%以上と高いが、可視光線は全く透過しなかった。また熱膨張係数が62×10<sup>-7</sup>/℃以下であるため耐熱衝撃性に優れ、アルカリ溶出量が、0.10mg以下と小さいため化学的耐久性にも優れ、しかも熔融粘度における10<sup>-5</sup>ポイズの温度が1450℃以下であるため、熔融性に優れていた。

【0032】それに対して、比較例であるNo. 7～9の各試料は、紫外線透過率が50%以上であったが、いずれもアルカリ溶出量が多く、化学的耐久性に劣っていた。No. 7の試料については、熱膨張係数が85×10<sup>-7</sup>/℃と高いため、耐熱衝撃性にも劣っていた。またNo. 8の試料については、波長400nmの透過率が20%であり、熱膨張係数が85×10<sup>-7</sup>/℃と高かった。さらにNo. 9の試料は、波長400nmの透過率が15%であり、しかも10<sup>-5</sup>ポイズの温度が1620℃と高いため、粘土坩堝による熔融が極めて困難であると考えられる。



7

【発明の効果】以上のように本発明の紫外線透過黒色ガラスは、紫外線透過率が高く、可視光線を完全に吸収し、しかも優れた耐熱衝撃性と化学的耐久性を有し、粘土増場による溶融が可能である。

8

【0034】従って本発明の紫外線透過黒色ガラスは、ブラックライト用水銀灯外囲器等のように少量生産で、しかも高温条件下で使用され、雨の影響を強く受けるような用途に好適である。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**